

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

先行技術

(11)Publication number : 2002-309246

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/61

G01T 1/00

G21K 4/00

(21)Application number : 2001-118055

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 17.04.2001

(72)Inventor : NABETA HIROYUKI
WAKAMATSU HIDEAKI

(54) ACCELERATED PHOSPHORESCENCE SUBSTANCE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation image conversion panel which has improved accelerated phosphorescence strength and is excellent in an erase performance, X-ray afterglow and photo-stimulated afterglow, to provide a photo-stimulated luminescent substance and a method for producing the same.

SOLUTION: In the baking method for producing an accelerated phosphorescent substance, the baking satisfies two following conditions. (a) An accelerated phosphorescent substance precursor has a total mass m (kg) and the baking apparatus has an inner volume l (L) so that a ratio m/l (kg/L) may be 0.03 or more to 1.0 or less. (b) The baking apparatus vibrates or flows the power of the accelerated phosphorescent substance precursor at a rate of 10 mm/min or more to 10 m/min or less during the baking. The radiation image conversion panel using the accelerated phosphorescent substance is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-309246
(P2002-309246A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 2 G 0 8 3
11/61	C P F	11/61	C P F 4 H 0 0 1
G 0 1 T 1/00		G 0 1 T 1/00	B
G 2 1 K 4/00		G 2 1 K 4/00	M

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-118055 (P2001-118055)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号
(22) 出願日	平成13年 4 月 17 日 (2001. 4. 17)	(72) 発明者	鍋田 博之 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	若松 秀明 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 輝尽性蛍光体、その製造方法及び放射線画像変換パネル

(57) 【要約】

【課題】 輝尽発光強度が向上し、消去特性、X線残光、輝尽残光に優れた放射線画像変換パネル、輝尽性蛍光体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 焼成による輝尽性蛍光体の製造方法において、以下の二つの条件を満たすことを特徴とする輝尽性蛍光体の製造方法、該製造方法により製造された輝尽性蛍光体及び該輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネル。 a) 焼成に用いる輝尽性蛍光体前駆体の全質量 m (kg) と焼成に用いる焼成装置の内側容積 l (L) との比率 m/l (kg/L) が 0.03 以上 1.0 以下、 b) 該焼成に用いる焼成装置は、焼成中に該輝尽性蛍光体前駆体の粉体を 10 mm/分以上 10 m/分以下の速度で振動または流動させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼成による輝尽性蛍光体の製造方法において、以下の二つの条件を満たすことを特徴とする輝尽性蛍光体の製造方法。a) 焼成に用いる輝尽性蛍光体前駆体の全質量 m (kg) と焼成に用いる焼成装置の内側容積 l (L) との比率 m/l (kg/L) が0.03以上1.0以下であり、b) 該焼成に用いる焼成装置は、焼成中の輝尽性蛍光体前駆体の粉体に振動または流動などの力学的運動を与えることができる機構を備えており、かつ焼成中に該輝尽性蛍光体前駆体の粉体が10 m

m/分以上10 m/分以下の速度で振動または流動する。

【請求項2】 輝尽性蛍光体前駆体が液相法により製造されたことを特徴とする請求項1記載の輝尽性蛍光体の製造方法。

【請求項3】 輝尽性蛍光体が、少なくともBa原子、F原子、X原子、Ln原子およびO原子を含有する(ただし、Xは、F、Cl、BrおよびIから選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素を表し、Lnは、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm、Dy、Ho、Nd、ErおよびYbから選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表す)ことを特徴とする請求項1又は2記載の輝尽性蛍光体の製造方法。

【請求項4】 輝尽性蛍光体が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の輝尽性蛍光体の製造方法。一般式(1) ($Ba_{x_1}M^{1'}_yFX:aM^1, bLn, cO$ ここで、 $M^{1'}$ はMg、Ca、Sr、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土属元素、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素、 M^1 はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属元素、及びLnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm、Dy、Ho、Nd、Er及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し、また、 y 、 a 、 b 及び c は、それぞれ $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 < b \leq 0.2$ 、 $0 < c \leq 0.1$ である。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の製造方法によって得られたことを特徴とする輝尽性蛍光体。

【請求項6】 請求項5記載の輝尽性蛍光体を含有する蛍光体層を有することを特徴とする放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は輝尽性蛍光体、その輝尽性蛍光体の製造方法、及びその輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の放射線写真法に代わる有効な診断手段として、特開昭55-12145号公報に記載の輝

尽性蛍光体を用いる放射線画像記録再生方法が知られている。

【0003】 この方法は、輝尽性蛍光体を含有する蛍光体層を有する放射線画像変換パネル(蓄積性蛍光体シートとも呼ばれる)を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を輝尽性蛍光体に吸収させ、可視光線、紫外線などの電磁波(励起光という)で時系列的に輝尽性蛍光体を励起して、蓄積されている放射線エネルギーを蛍光(輝尽発光という)として放射させ、この蛍光を光電的に読みとって電気信号を得、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視画像として再生するものである。読み取り後の変換パネルは、残存画像の消去が行われ、次の撮影に供される。

【0004】 この方法によれば、放射線写真フィルムと増感紙とを組み合わせる用いる放射線写真法に比して、はるかに少ない被爆線量で情報量の豊富な放射線画像が得られる利点がある。また、放射線写真法では撮影毎にフィルムを消費するのに対して、放射線画像変換パネルは繰り返し使用されるので、資源保護や経済効率の面から有利である。

【0005】 放射線画像変換パネルは、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層から、あるいは自己支持性の輝尽性蛍光体層またはシートからなっている。また、輝尽性蛍光体層は、通常、輝尽性蛍光体とこれを分散支持する結合材を含有する層から構成されるもの、あるいは蒸着法や焼結法によって形成される輝尽性蛍光体の凝集体の層から構成されるものがある。該凝集体については、その間隙に高分子物質が含まれているものが知られている。更に、輝尽性蛍光体層側の支持体と反対側の表面に、ポリマーフィルムや無機物の蒸着膜を保護膜として設けるものもある。

【0006】 従来、輝尽性蛍光体として、通常400～900 nmの範囲にある励起光によって波長300～500 nmの範囲にある輝尽発光を示すものが一般的に利用されており、例えば特開昭55-12145号、同55-160078号、同56-74175号、同56-116777号、同57-23673号、同57-23675号、同58-206678号、同59-27289号、同59-27980号、同59-56479号及び同59-56480号公報に記載されている希土類元素付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、特開昭59-75200号、同60-84381号、同60-106752号、同60-166379号、同60-221483号、同60-228592号、同60-228593号、同61-23679号、同61-120882号、同61-120883号、同61-120885号、同61-235486号及び同61-235487号公報に記載されている2価のユーロピウム付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、特開昭5

5-12144号公報に記載されている希土類元素付活オキシハライド蛍光体、特開昭58-69281号公報に記載されているセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体、特開昭60-70484号公報に記載されているビスマス付活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体、特開昭60-141783号及び同60-157100号公報に記載されている2価のユーロビウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体、特開昭60-157099号公報に記載されている2価のユーロビウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体、特開昭60-217354号公報に記載の2価のユーロビウム付活アルカリ土類金属水素化ハロゲン化物蛍光体、特開昭61-21173号及び同61-21182号公報に記載されているセリウム付活希土類複合ハロゲン化物蛍光体、特開昭61-40390号公報に記載されているセリウム付活希土類ハロゲン化物蛍光体、特開昭60-78151号公報に記載されている2価のユーロビウム付活ハロゲン化セリウム・ルビジウム蛍光体、特開昭60-78151号公報に記載されている2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体等が知られており、中でも、沃素を含有する2価のユーロビウム付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、沃素を含有する希土類元素付活オキシハロゲン化物蛍光体及び沃素を含有するビスマス付活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は高輝度の輝尽発光性を示すことが記載されている。

【0007】輝尽性蛍光体を利用する放射線画像変換方法の利用が進むにつれて、得られる放射線画像の画質の向上、例えば、鮮鋭度の向上や粒状性の向上が更に求められるようになってきた。放射線画像の画質の向上の手段の中で、輝尽性蛍光体の微粒子化と微粒子化された輝尽性蛍光体の粒径を揃えること、即ち、粒径分布を狭くすることは有効な手段である。

【0008】特開平9-291278号及び特開平7-233369号公報に開示されている液相からの輝尽性蛍光体の製造法は、蛍光体原料溶液の濃度を調整して微粒子状の輝尽性蛍光体前駆体を得る方法であり、粒径分布の揃った輝尽性蛍光体粉末を得るのに有効な手段である。この方法で得られる輝尽性蛍光体前駆体は、高温で焼成することにより初めて輝尽発光性を獲得することが出来、このような前駆体から輝尽性蛍光体が製造されていたが、従来知られている焼成方法では発現する輝尽発光強度は十分なものでは無かった。低い輝尽発光強度の輝尽性蛍光体から放射線画像変換プレートを製造した場合には放射線画像プレートの感度が低くなってしまうため、同じ画質の放射線画像を得るためには、放射線量をより多くする必要があり好ましくない。

【0009】従来の液相法で製造された希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体前駆体は、以下のような手順によって焼成が行われていた、特開平9-291278号公報によれば、まず、乾燥させ

た前駆体結晶を秤量し、焼結防止剤としてアルミナ超微粉末あるいはシリカ超微粉末等の微粒子状酸化物粉末を添加混合し、次いで、この混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成し、この時の温度は400～1300℃で、焼成時間は0.5～12時間の範囲で行うことが適当とされている。焼成の雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性ガス雰囲気、あるいは少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気等の還元雰囲気、あるいは微量酸素雰囲気が利用されている。

【0010】上記の焼成方法は、原料粉体である前駆体を直接焼成して輝尽性蛍光体を得る方法、いわゆる固相法の場合と実質的に同じ焼成方法である。固相法による輝尽性蛍光体製造の詳細は、特公平1-26640号、特公昭63-55555号及び同63-28955号公報に記載されている。固相法と上記焼成方法との違いは、化学量論比で揃えて秤量混合した原料粉体を焼成する点だけである。これら従来の焼成方法により得られる輝尽性蛍光体の輝尽発光強度は十分なものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、輝尽発光強度が向上し、消去特性、X線残光、輝尽残光に優れた輝尽性蛍光体及びその製造方法並びに放射線画像変換パネルを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0013】1. 焼成による輝尽性蛍光体の製造方法において、以下の二つの条件を満たすことを特徴とする輝尽性蛍光体の製造方法。a) 焼成に用いる輝尽性蛍光体前駆体の全質量 m (kg)と焼成に用いる焼成装置の内側容積 l (L)との比率 m/l (kg/L)が0.03以上1.0以下であり、b) 該焼成に用いる焼成装置は、焼成中の輝尽性蛍光体前駆体の粉体に振動または流動などの力学的運動を与えることができる機構を備えており、かつ焼成中に該輝尽性蛍光体前駆体の粉体が10mm/分以上10m/分以下の速度で振動または流動する。

【0014】2. 輝尽性蛍光体前駆体が液相法により製造されたことを特徴とする前記1記載の輝尽性蛍光体の製造方法。

【0015】3. 輝尽性蛍光体が、少なくともBa原子、F原子、X原子、Ln原子およびO原子を含有する(ただし、Xは、F、Cl、BrおよびIから選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素を表し、Lnは、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm、Dy、Ho、Nd、ErおよびYbから選ばれる少なくとも1種の希土類元素を表す)ことを特徴とする前記1又は2記載の輝尽性蛍光体の製造方法。

【0016】4. 輝尽性蛍光体が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記1~3のいずれか1項記載の輝尽性蛍光体の製造方法。一般式(1) ($\text{Ba}_x\text{M}'_y\text{FX} : a\text{M}'_1, b\text{Ln}, c\text{O}$ ここで、 M' は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 及び Cd からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土属元素、 X は Cl 、 Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素、 M' は Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属元素、及び Ln は Ce 、 Pr 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Th 、 Tm 、 Dy 、 Ho 、 Nd 、 Er 及び Yb からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し、また、 y 、 a 、 b 及び c は、それぞれ $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 < b \leq 0.2$ 、 $0 < c \leq 0.1$ である。

【0017】5. 前記1~4のいずれか1項記載の製造方法によって得られたことを特徴とする輝尽性蛍光体。

【0018】6. 前記5記載の輝尽性蛍光体を含有する蛍光体層を有することを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0019】本発明を更に詳しく説明する。液相法による輝尽性蛍光体前駆体製造については、特開平10-140148号に記載された前駆体製造方法、特開平10-147778号に記載された前駆体製造装置が好ましく利用できる。ここで輝尽性蛍光体前駆体とは、輝尽性蛍光性や瞬時蛍光性をほとんど示さない物質を言う。例えば、液相法で輝尽性蛍光体の前駆体を製造する場合には、上記一般式(1)で表される化合物が600℃以上の高温を経ている状態を言う。また、固相法における輝尽性蛍光体の前駆体は、輝尽性蛍光体材料そのもの、または輝尽性蛍光体材料を混合したもの、又はこれらの物質が600℃以上の高温を経ている状態を言う。

【0020】以下、液相法による前駆体の製造方法を示すが、本発明は、液相法により得られた前駆体の焼成に限らず、固相法により輝尽性蛍光体を製造する際にも適用できる。特に好ましくは、液相法により前駆体を製造することであり、これにより、微粒子化され粒径分布の揃った輝尽性蛍光体となり、輝尽性蛍光強度を向上させることができる。

【0021】本発明では以下の液相合成法により上記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体の前駆体を得ることが好ましい。本発明に有用な前駆体の形成方法としては、最初に、水系媒体中に弗素化合物以外の原料化合物を溶解させる。原料化合物として、 Ba のハロゲン化物(例えば BaI_2)と Ln のハロゲン化物(例えば EuI_3)、そして必要に応じて M' のハロゲン化物(例えば MgI_2)、そして更に M' のハロゲン化物(例えば RbI)を水系媒体中に入れ十分に混合し、溶解させて水溶液を調製する。 Ba のハロゲン化物の濃度を0.25モル/リットル以上になるように、1モル/リットル以

上、好ましくは1.35モル/リットル以上、更に好ましくは3.0~4.5モル/リットルとして水系媒体との量比を調整しておく。つまり、 BaI_2 水溶液と、 M' 、 M' 水溶液を混合した時に、全体の中の BaI_2 濃度が記載範囲となるように予め濃く作っておく。また、 Ln の濃度は0.01~10モル/リットルが好ましく、0.05~1モル/リットルが特に好ましい。この時、所望により、少量の酸、他のハロゲン化物(例えば、 NH_4I 、 KI 、 NaI 等)、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、水不溶性金属酸化物微粒子粉体等を添加してもよい。この水溶液を反応母液という。反応母液を50℃以上の温度、好ましくは80℃以上の温度に攪拌しながら維持する。次に、この反応母液に、フッ素化合物(例えば NH_4F)の水溶液の濃度を5モル/リットル以上、好ましくは8モル/リットル以上、更に好ましくは10~13モル/リットルとして、ポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この際、激しく攪拌されている部分に液の注入を行うのが好ましい。このフッ素化合物水溶液を反応母液に注入することによって、前記の一般式(1)に該当する輝尽性蛍光体の前駆体結晶を沈殿として得る。次に、上記の輝尽性蛍光体の前駆体結晶を、濾過、遠心分離などによって溶液から分離し、メタノール等有機溶媒で十分に洗浄し、乾燥する。この乾燥された輝尽性蛍光体の前駆体結晶に、アルミナ微粉末あるいはシリカ微粉末等の焼結防止剤を添加、混合し、結晶表面に焼結防止剤微粉末を均一に付着させる。なお、焼成条件を選ぶことによって焼結防止剤の添加を省略することも可能である。

【0022】本発明の輝尽性蛍光体を製造するための前駆体結晶の焼成は、先ず乾燥している蛍光体前駆体結晶を粉体化し、石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯(炉芯管)に入れて焼結を遂げながら行う。但し、電気炉の炉芯は焼成中の雰囲気置換が可能なものに限られる。また電気炉としては、ロータリーキルン、流動床炉、振動流動床炉等の移動床式電気炉を使用するが、焼成中に輝尽性蛍光体前駆体の粉体は、10mm/分以上10m/分以下の速度で振動または流動させる。好ましくは、5~80cm/分である。

【0023】焼成に用いる輝尽性蛍光体前駆体を、全質量 m (kg)と焼成に用いる焼成装置の内側容積 l (L)との比率 m/l (kg/L)が0.03以上1.0以下になるように炉芯に充填する。この際、好ましくは、 m/l は0.04~0.7kg/Lである。

【0024】充填した後、炉芯内の大気を還元性雰囲気置換する。この雰囲気置換に先立って炉芯内部の大気を排出して真空にしてもよい。真空に吸引するには回転式ポンプ等を使用すればよい。炉芯を真空にした場合は雰囲気置換効率を高くする利点がある。真空を経由せずに雰囲気置換するいわゆる追い出し置換の場合

は、炉芯の容量の少なくとも3倍の体積の雰囲気を注入する必要があるが、真空にする方法とともに、本発明において有用な方法である。置換する雰囲気としては、酸素ガスが1000ppm未満、好ましくは100ppm未満の酸素をほとんど含まない弱還元性雰囲気を用いる。弱還元性雰囲気は、実質的に水素ガスと窒素ガスの混合ガスで、酸素ガス濃度が5%以下、酸素ガスをほとんど含まず、その濃度は水素濃度未満で、且つ残りの成分が窒素ガスである混合ガスという雰囲気をいう。弱還元性雰囲気中の水素ガス濃度は0.1~3%が好ましい。水素濃度は、0.1%以上とすることで、還元力を得られ、発光特性を向上させることが出来、3%以下とすることで、取り扱い上好ましく、更に輝尽性蛍光体の結晶自体が還元されてしまうことを防止出来る。

【0025】電気炉の炉芯内を上記混合雰囲気に置換した後、600℃以上に加熱を行う。好ましくは600~1300℃、より好ましくは700~1000℃である。600℃以上とすることにより、良好な輝尽発光特性が得られ、700℃以上で更に放射線画像の診断の実用上好ましい輝尽発光特性を得ることが出来る。また、1300℃以下であれば、焼結により大粒径化することを防止出来、特に1000℃以下であれば、放射線画像の診断の実用上好ましい粒径の輝尽性蛍光体を得ることが出来る。更に好ましくは、820℃付近である。以下、600℃以上という表現はこれら好ましい範囲を表現することとする。

【0026】ここで雰囲気の置換は追出し置換により行い、新たに導入される弱還元性雰囲気としては、水素濃度が5%以下、酸素濃度は水素濃度未満、かつ残りの成分が窒素である混合ガスが好ましい。より好ましくは、水素濃度は0.1~3%、酸素濃度は水素濃度に対して40~80%、かつ残りの成分が窒素である混合ガスである。特に、水素1%、酸素0.6%、かつ残りの成分が窒素の混合ガスが好ましい。

【0027】水素濃度を0.1%以上とすることで還元力を得られ、発光特性を向上させることができ、5%以下とすることで取扱い上好ましく、更に輝尽性蛍光体の結晶自体が還元されてしまうことを防止できる。又、酸素濃度は、水素濃度に対して約60%をピークに輝尽発光強度を著しく向上できる。

【0028】又、昇温中の雰囲気に酸素を混入させてもよく、この場合は、水素/窒素混合ガスと酸素ガスの流量比を操作することで、雰囲気の混合比を制御できる。又、酸素の代替として大気をそのまま導入することもできる。更に、酸素/窒素混合ガスと水素/窒素混合ガスの流量比を調節して用いることもできる。

【0029】所望の窒素、水素、酸素の混合比に置換される迄は、炉芯の容量の3倍以上の体積の新たな雰囲気を導入する必要がある。この時から少なくとも1分以上、好ましくは1分~1時間の間、600℃以上で窒

素、水素、酸素の混合雰囲気が保持される。

【0030】上記操作の後、再び炉芯内部を弱還元性雰囲気に置換する。炉芯内部に残留した酸素を1000ppm未満（好ましくは100ppm未満）まで追い出すためには、昇温の時と同じ弱還元性ガスを用いることが好ましい。置換効率を高めるために弱還元性ガスの流量を一時的に増加させてもよい。炉芯容量の10倍の体積の新たな弱還元性ガスを導入した時点で1000ppm未満（好ましくは100ppm未満）まで酸素が追い出される。この時から少なくとも30分以上、好ましくは30分~12時間の間、600℃以上で1000ppm以上（好ましくは100ppm以上）の酸素を含まない弱還元性雰囲気が保持される。

【0031】この保持時間を30分以上とすることにより、良好な輝尽発光特性を示す輝尽性蛍光体を得ることができ、又、12時間以下とすることにより、加熱による輝尽発光特性の低下を防止することができる。冷却は昇温の場合と同様に行われる。

【0032】上記の焼成によって、目的の酸素導入希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体が得られる。

【0033】〔パネル作製、蛍光体層、塗布工程、支持体、保護層〕本発明の放射線画像変換パネルに用いられる支持体としては、プラスチックフィルム、ガラスあるいは金属シート等を用いることが出来る。特に情報記録材料としての取り扱い易く、可撓性があり、加工し易いプラスチックフィルムあるいはシートが好適である。プラスチックフィルムとしては、例えば、セルロースエステルフィルム、ポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム）、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリスルホンエーテルフィルム等のプラスチックフィルムを挙げることが出来る。シートとしては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シートあるいは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートを挙げることが出来るが、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムを接着した金属シートを好ましく用いることが出来る。支持体の膜厚は用いる支持体の材質や物性等によって異なるが、80~1000μmであり、取り扱い上の点から、更に好ましくは80~500μmである。支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

【0034】更に、これら支持体には、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させるために輝尽性蛍光体層を設ける面に支持体上に下引層を設けてもよい。

【0035】本発明に有用な輝尽性蛍光体層に用いられる結合材としては、例えば、ゼラチン等の蛋白質、デキ

ストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムの
 ような天然高分子物質や、ポリビニルブチラール、ポリ
 酢酸ビニル、セルロースアセテートブチレート、ニトロ
 セルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化
 ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレー
 ト、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタ
 ン、ポリビニルアルコール、線状ポリエステル、エポキ
 シ樹脂等のような合成高分子物質を挙げることが出来、
 好ましいものとしては、ニトロセルロース、線状ポリエ
 ステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ニトロセ
 ルロースと線状ポリエステルの混合物、ニトロセルロ
 ースとポリアルキル（メタ）アクリレートとの混合物、又
 はエポキシ化合物とビスフェノールAのようなジヒドロ
 キシ化合物のエポキシ樹脂及びポリウレタンとポリビニ
 ルブチラールとの混合物である。なお、これらの結合材
 は架橋剤により架橋されるものであってもよい。

【0036】【輝尽性蛍光体層の形成】ユーロビウム付
 活弗化ヨウ化バリウムを使用する輝尽性蛍光体を例にし
 て説明する。結合材を下記の有機溶媒に溶解した結合材
 溶液に、ユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウム輝尽性蛍
 光体を加え、十分に混合して均一に分散した輝尽性蛍
 光体層塗布液を調製する。輝尽性蛍光体が焼結中に黄変す
 ることがあり、これを防止するために亜燐酸エステル化
 合物を加えることが好ましい。亜燐酸エステルとして
 は、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸
 トリフェニル等を挙げることが出来る。

【0037】本発明において、結合材溶液を調製する有
 機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパ
 ノール、2-プロパノール、n-ブタノール等の低級アル
 コール類、メチレンクロライド、エチレンクロライド
 等の塩素元素含有炭化水素類、アセトン、メチルエチル
 ケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メ
 チル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級脂肪酸と低級アル
 コールとのエステル類、ジオキサン、エチレングリコ
 ールエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエ
 ーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族
 炭化水素類等を挙げることが出来、2種以上混合して使
 用してもよい。

【0038】本発明において、輝尽性蛍光体層塗布液の
 調製に用いる有機溶媒としては上記の結合材溶液に使用
 出来る有機溶媒と同様である。

【0039】本発明において、輝尽性蛍光体層塗布液中
 の結合材と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射
 線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合材
 の種類及び添加量によって異なるが、結合材の量を輝尽
 性蛍光体1質量部に対して0.01~1質量部の範囲で
 使用し、放射線画像変換パネルの感度と鮮鋭性の点から
 は結合材は少ない方が好ましく、塗布の容易さとの兼合
 いから0.03~0.2質量部がより好ましい。

【0040】また、輝尽性蛍光体層塗布液には、輝尽性

蛍光体の分散性を向上させるために分散剤、また輝尽性
 蛍光体層形成後の結合材と輝尽性蛍光体との結合力を向
 上させるために可塑剤を添加することが出来る。分散剤
 としては、例えば、フタル酸、ステアリン酸、カブロン
 酸、親油性界面活性剤等を挙げることが出来る。可塑剤
 としては、例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリク
 レジル、リン酸ジフェニル等のリン酸エステル類、フタ
 ル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸
 エステル類、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリ
 コール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステ
 ル類、そして、トリエチレングリコールとアジピン酸の
 脂肪族系ポリエステル類、ジエチレングリコールとコハ
 ク酸とのポリエステル等のポリエチレングリコールと脂
 肪酸二塩基酸とのポリエステル等を挙げることが出来
 る。

【0041】輝尽性蛍光体層塗布液の調製は、ボールミ
 ル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速
 インペラー分散機、カディー（Kady）ミル、あるいは
 超音波分散機等の分散装置を用いて行うことが出来
 る。

【0042】上記のような組成物として調製された輝尽
 性蛍光体塗布液を、下引層の表面に塗布手段を用いて均
 一に塗布することにより輝尽性蛍光体層の塗膜を形成す
 る。塗布手段としては、例えば、ドクターブレードコー
 ター、リパースコーター、ナイフコーター、エクストル
 ージョンコーター、カーテンコーター等を用いることが
 出来る。

【0043】次いで、形成された塗膜を徐々に加熱乾燥
 し、輝尽性蛍光体層の形成を完了する。本発明の輝尽性
 蛍光体層の層厚は、放射線画像変換パネルの特性、輝尽
 性蛍光体の種類、結合材と蛍光体との混合比などによっ
 て異なるが、10~1000μm、好ましくは0~5
 00μmである。

【0044】本発明の輝尽性蛍光体の製造方法におい
 て、前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体を本発明
 の焼成方法により製造することにより輝尽発光強度を向
 上（感度を向上）させることが出来、更に、前駆体を液
 相法で製造し、本発明の方法により焼成することによ
 り、微粒子化され粒径分布の揃った輝尽性蛍光体の形成
 と輝尽性蛍光体の輝尽発光強度を向上させることが出来
 る。つまり、感度及び粒状性をともに向上させることが
 出来るのである。更に、本発明により輝尽発光、消去特
 性、X線残光、輝尽残光が改良された放射線画像変換パ
 ネルを得ることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、
 これらに限定されない。

【0046】実施例1（ユーロビウム付活弗化ヨウ化バ
 リウムの輝尽性蛍光体の製造）ユーロビウム付活弗化ヨ
 ウ化バリウムの輝尽性蛍光体前駆体を合成するために、

BaI₂水溶液(4.0モル/リットル)2500mlとEuI₃水溶液(0.2モル/リットル)26.5mlを反応器に入れた。この反応器中の反応母液を攪拌しながら83℃で保温した。弗化アンモニウム水溶液(8モル/リットル)322mlを反応母液中にローラーポンプを用いて注入し、沈澱物を生成させた。注入終了後も保温と攪拌を2時間続けて沈澱物の熟成を行った。次に沈澱物をろ別後、メタノールにより洗浄した後真空乾燥させてユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウムの結晶715gを得た。焼成時の焼結による粒子形状の変化、粒子間融着による粒子サイズ分布の変化を防止するために、アルミナの超微粒子粉末を0.2質量%添加し、ミキサーで十分攪拌して、結晶表面にアルミナの超微粒子粉末を均一に付着させた。

【0047】ユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウムの結晶粉末とアルミナ超微粒子の混合物500gを、10リットルの炉芯容積(内径100mm)をもつバッチ式ロータリーキルンの石英製炉芯管に充填し、99%窒素/1%酸素混合ガスを10リットル/分の流量で20分間流通させて雰囲気置換した。十分に炉芯内雰囲気を置換した後、99%窒素/1%酸素混合ガスの流量を2リットル/分に減じ、2rpmの速度で炉芯管を回転させながら、10℃/分の昇温速度で820℃まで加熱した。

【0048】試料温度が820℃に到達した後、温度を820℃に保ちながら98.4%窒素/1%酸素/0.6%酸素の混合ガスを10リットル/分の流量で20分間流通させて雰囲気を置換した。その後98.4%窒素/1%酸素/0.6%酸素の混合ガスの流量を2リットル/分に減じ、20分間保持した。

【0049】次に99%窒素/1%酸素混合ガスを10リットル/分の流量で20分間流通させて雰囲気を置換した。十分に炉芯内雰囲気を置換した後、99%窒素/1%酸素混合ガスの流量を2リットル/分に減じ、60分間保持した。

【0050】その後、99%窒素/1%酸素混合ガスの流量を2リットル/分に保ったまま10℃/分の降温速度で25℃まで冷却した後雰囲気を大気に戻し、炉芯管の回転を止めて生成された酸素ドーブ・ユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウム蛍光体粒子を取り出した。次に上記蛍光体粒子を篩いにより分級し、平均粒径2μmの粒子を得た。

【0051】〈放射線画像変換パネルの製造〉蛍光体層形成材料として、上記で得た酸素ドーブ・ユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウム蛍光体427g、ポリウレタン樹脂(住友バイエルウレタン社製、デスマラック4125)15.8g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2.0gをメチルエチルケトン・トルエン(1:1)混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30Pa・sの塗布液を調製した。この塗布液をド

クターブレードを用いて下塗きポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100℃で15分間乾燥させて、200μmの厚さの蛍光体層を形成した。

【0052】次に、保護膜形成材料として、フッ素系樹脂:フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体(旭硝子社製ルミフロンLF100)70g、架橋剤:イソシアネート(住友バイエルウレタン社製デスモジュールZ4370)25g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂5g、及びシリコン樹脂微粉末(KMP-590、信越化学工業社製、粒径1~2μm)10gをトルエン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒に添加し、塗布液を作った。この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクターブレードを用いて塗布し、次に120℃で30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10μmの保護膜を設けた。以上の方法により、100μmの厚さの輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルを得た。

【0053】比較例1実施例1に記載の方法によりユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウム蛍光体前駆体結晶を得た。更に実施例1に記載の方法により作製したユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウムの結晶粉末とアルミナ超微粒子の混合物100gを、10リットルの炉芯容積をもつバッチ式ロータリーキルンの石英製炉芯管に充填し、以下、実施例1と同様にして蛍光体粒子を得た。

【0054】上記の蛍光体粒子を用いて実施例1に記載の方法により輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルを得た。

【0055】比較例2

実施例1に記載の方法によりユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウム蛍光体前駆体結晶を得た。更に実施例1に記載の方法により作製したユーロビウム付活弗化ヨウ化バリウムの結晶粉末とアルミナ超微粒子の混合物500gを、10リットルの炉芯容積をもつバッチ式ロータリーキルンの石英製炉芯管に充填した。以下、炉芯管の回転を行わない他は実施例1と同様にして、蛍光体粒子を得た。

【0056】上記の蛍光体粒子を用いて実施例1に記載の方法により輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルを得た。

【0057】放射線画像変換パネルは実施例1、比較例1、2の全てについて蛍光体層膜厚を100μmのものを作製した。試料の概要を表1に示す。

【0058】

【表1】

試料	充填量	比率 m/(kg/L)	回転
実施例1	500g	0.05	有
比較例1	100g	0.01	有
比較例2	500g	0.05	無

【0059】(放射線画像変換パネルの評価)

1) 輝尽発光量 (PSL)

放射線画像変換パネルに管電圧80kVp、200mRのX線を照射した後、パネルをHe-Neレーザー光(633nm)4.0J/m²で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を光学フィルタ(B-410)を通して受光器(分光感度S-5の光電子像倍管)で受光して輝尽発光量(PSL)を測定した。下記表2に輝尽発光量(PSL)を相対値で示した。輝尽発光量(PSL)は大きい方が好ましい。

【0060】2) 消去特性

上記1)の方法で測定した輝尽発光量(PSL)を初期PSLとし、その測定対象としたパネルに次に、白色蛍光灯の光をシャープカット光学フィルタ(SC-46)を通して400万Lux・秒照射して消去操作を行なった。この消去操作を施したパネルについて、X線照射を行わない以外は上記1)の方法と同じ方法で再度、輝尽発光量(PSL)を測定して、それを消去後PSLとした。初期PSLに対する消去後PSLの比(消去後PSL/初期PSL)を消去値として表2に示す。この消去値は小さい方が好ましい。

【0061】3) X線残光

上記1)の測定対象としたパネルに管電圧80kVp、*

*200mRのX線を照射した後、そのまま15秒放置し、次いで蛍光体層から放射される残光を、光学フィルタ(B-410)を通して受光器(分光感度S-5の光電子像倍管)で受光して残光量を求めた。この残光量を初期PSLに対する比で表し、次いでこの比を常用対数で表してX線残光値(log10(残光量/初期PSL))を求めた。X線残光値を表2に示す。このX線残光値は、小さい値ほど好ましい。

【0062】4) 輝尽残光

10 上記1)の測定対象としたパネルに管電圧80kVp、200mRのX線を照射した後、パネルをHe-Neレーザー光(633nm)4.0J/m²で走査して励起し、励起を中断してから10ms後に蛍光体層から放射される輝尽残光を光学フィルタ(B-410)を通して受光器(分光感度S-5の光電子像倍管)で受光して輝尽残光量を測定した。この輝尽残光量を初期PSLに対する比で表し、次いでこの比を常用対数で表して輝尽残光値(log10(輝尽残光量/初期PSL))を求めた。輝尽残光値を表2に示す。この輝尽残光値は、小さい値ほど好ましい。

【0063】

【表2】

試料	PSL	消去値($\times 10^{-5}$)	X線残光	輝尽残光
実施例1	100	2.5	-4.05	-3.90
比較例1	46	2.7	-4.22	-4.03
比較例2	91	3.9	-4.11	-4.05

【0064】表2から、本発明の輝尽性蛍光体を使用した放射線画像変換パネルは、輝尽発光強度が向上し、消去特性、X線残光、輝尽残光に優れていることがわかる。

【0065】

※

※【発明の効果】本発明によれば、輝尽発光強度が向上し、消去特性、X線残光、輝尽残光に優れた放射線画像変換パネルを作製することが可能な輝尽性蛍光体を提供出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G083 AA03 BB01 CC02 DD02 EE04
4H001 CA01 CA08 CF02 XA09 XA12
XA17 XA20 XA30 XA35 XA38
XA48 XA53 XA56 YA03 YA08
YA11 YA19 YA37 YA55 YA58
YA59 YA60 YA62 YA63 YA64
YA65 YA66 YA67 YA68 YA69
YA70